

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09309795 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 12 . 97**

(51) Int. Cl. **C30B 29/38**  
**C30B 23/08**  
**H01L 41/18**  
**H01L 41/24**  
**// H01L 21/205**

(21) Application number: **08127564**

(22) Date of filing: **22 . 05 . 96**

(71) Applicant: **FINE CERAMICS  
CENTER SUMITOMO ELECTRIC  
IND LTD**

(72) Inventor: **SHIBATA NORIYOSHI  
OKUBO SOICHIRO  
OKAMOTO AKIRA**

**(54) CUBIC ALUMINUM NITRIDE THIN FILM AND ITS  
SYNTHESIS**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To economically and efficiently synthesize thin film of cubic aluminum nitride by using a substrate having a specific mismatch between aluminum nitride in the lattice point distance and a difference in coefficient of thermal expansion.

**SOLUTION:** When a thin layer of aluminum nitride is synthesized by the molecular beam epitaxy, a substrate which has a lattice point distance close to the lattice points on the c face of the cubic aluminum nitride at room temperature and has a large difference in its

coefficient of thermal expansion from that of aluminum nitride. The thin film is formed as the temperature is raised up to that at which the mismatch proportion of the lattice point distance between the substrate and the hexagonal aluminum nitride becomes lower than 3%, subsequently the temperature is lowered so that the mismatch proportion of the lattice point distance in cubic aluminum nitride becomes less than 3% whereby the objective thin film of cubic aluminum nitride is obtained. The substrate satisfying the above-described conditions is preferably a substrate of magnesium oxide single crystal (111).

**COPYRIGHT: (C)1997,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-309795

(43) 公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/38			C 3 0 B 29/38	C
			23/08	M
H 0 1 L 41/18			H 0 1 L 21/205	
			41/18	1 0 1 Z
41/24			41/22	A
// H 0 1 L 21/205				
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-127564

(22) 出願日 平成8年(1996)5月22日

(71) 出願人 000173522

財団法人ファインセラミックスセンター  
愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 柴田 典義

愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号  
財団法人 ファインセラミックスセンタ  
ー内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

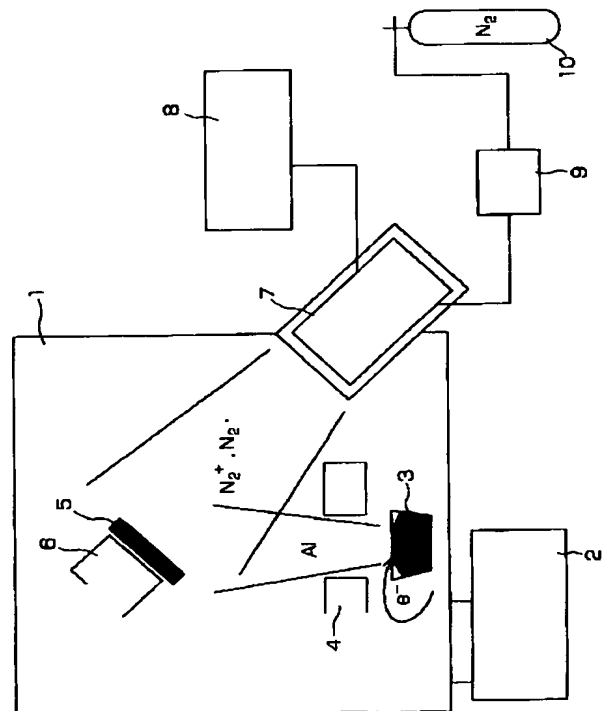
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 立方晶窒化アルミニウム薄膜およびその合成方法

(57) 【要約】

【課題】 立方晶の窒化アルミニウム薄膜を経済的かつ効率的に合成する方法を提供する。

【解決手段】 分子線エピタキシー法により窒化アルミニウム薄膜を合成する方法において、室温で立方晶窒化アルミニウムのc面の格子点に近い格子点間距離を有し、かつ窒化アルミニウムとの熱膨張率差が大きい基板を用いることを特徴とする立方晶窒化アルミニウム単結晶薄膜をエピタキシャル成長させる方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化アルミニウムとの熱膨張率差の大きな基板上にエピタキシャル成長した立方晶窒化アルミニウム薄膜。

【請求項2】 室温で立方晶窒化アルミニウムのc面の格子点に近い格子点間距離を持ちかつ窒化アルミニウムとの熱膨張率差の大きな基板上にエピタキシャル成長した立方晶窒化アルミニウム薄膜。

【請求項3】 基板が、六方晶窒化アルミニウムの格子点間距離ミスマッチが成膜温度で3%以下であり、室温では立方晶窒化アルミニウムとのミスマッチが3%以下となる基板である請求項1又は2に記載の立方晶窒化アルミニウム薄膜。

【請求項4】 該基板が単結晶酸化マグネシウム(111)基板である請求項1～3のいずれかに記載の立方晶窒化アルミニウム薄膜。

【請求項5】 窒化アルミニウムとの熱膨張率差の大きな基板を用いることを特徴とする立方晶窒化アルミニウム薄膜をエピタキシャル成長させる方法。

【請求項6】 分子線エピタキシー法により窒化アルミニウム薄膜を合成する方法において、室温で立方晶窒化アルミニウムのc面の格子点に近い格子点間距離を有し、かつ窒化アルミニウムとの熱膨張率差が大きい基板を用いることを特徴とする立方晶窒化アルミニウム単結晶薄膜をエピタキシャル成長させる方法。

【請求項7】 成膜を、基板と六方晶窒化アルミニウムの格子点距離のミスマッチ割合が3%以下となる温度まで昇温して行い、続いて冷却を立方晶窒化アルミニウムの格子点距離のミスマッチ割合が3%以下となるように行うことを特徴とする請求項5～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 該基板が単結晶酸化マグネシウム(111)基板である請求項5～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 ラジカル状態の窒素を照射する請求項6に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電材料、半導体材料、半導体基板材料等に用いられる立方晶の窒化アルミニウムを含む薄膜並びに該薄膜を合成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒化アルミニウムの単結晶は圧電材料、半導体材料、半導体基板材料として期待されているが、バルク単結晶の製造方法が無いため異種基板上にエピタキシー成長によって単結晶薄膜を得ることが考えられてきた。従来、窒化アルミニウム(A1N)薄膜をエピタキシー成長させるためには、サファイア基板やシリコン(111)(Si(111))基板が用いられている。エピタキシー成長においては、基板の表面の原子配列はその上に

成長させる薄膜の結晶性に大きく影響を及ぼす。従来のSi(111)基板上での成長の場合においては、Si(111)の格子点は一辺0.38nmの正三角形の連続で、六方晶A1Nのc面の格子点は一辺0.311nmの正三角形の連続であるため、約20%のミスマッチが存在する。この場合は基板の格子点4に対しA1Nの格子点5で整合するため、エピ成長する(図1参照)。しかし薄膜と基板表面の格子点間距離のミスマッチが大きいため、基板と薄膜間の格子の連続性は小さく、刃状転位(ミスフィット転位)が多く存在することになる。A1N薄膜の合成方法は従来より化学蒸着法(CVD:Chemical Vapour Deposition)や反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法(MBE法)等がある。CVD法においてはキャリアガスや未反応の分子、原料の分解による不純物等が薄膜に混入するという欠点があった。また、スパッタリング法ではアルゴンガスの混入やプラズマにより薄膜が逆にスパッタされるという問題があった。分子線エピタキシー法(MBE法)は、超高真空中に管理された真空槽内で原料を分子線の状態(分子ビーム)で照射して成膜するため不純物の混入を抑える事ができ、半導体の薄膜成長には多く用いられている。また、窒化物や酸化物のセラミックス薄膜の作成のためには、イオン状態にした酸素、窒素を加速して基板に向け照射する方法(イオンアシストMBE法)が用いられている。しかし、いずれの方法によってもA1N薄膜に関しては、六方晶、立方晶のいずれも基板全体に単結晶である薄膜の合成は困難であった。立方晶のA1Nはその格子の構造から六方晶A1Nよりも硬度が高く、また格子の対称性の高さから熱伝導係数も大きい。立方晶A1Nの粉体については特開平1-100007号公報の方法で得られているが、立方晶のA1N単結晶薄膜に関しては従来の方法では得られなかった。

【0003】また基板としてMgO(111)単結晶を用い、A1はEB蒸着法により供給し、NはECRIオン源を用いて供給して成膜を行い、A1N薄膜のエピタキシャル成長を確認したという報告もある(第42回応用物理学関係連合講演会、1995春季予稿集第1分冊第294頁)。すなわち、ラジカルアシストMBE法を用いることで結晶性の高い六方晶のA1Nがc軸方向にMgO(111)基板上でエピタキシャル成長することと、基板との熱膨張差により格子点距離の歪みが観察できたと報告されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来法による窒化アルミニウム薄膜の合成法の問題点に鑑み、六方晶の窒化アルミニウムよりも硬度が高く熱伝導係数も大きい立方晶の窒化アルミニウム薄膜を経済的かつ効率的に合成する方法を提供することを目的とする。特に、電子デバイス用途を目的とする場合、従来の窒化ア

10

20

30

40

50

ルミニウム薄膜にみられた、粒界層や表面の凹凸、不純物の無い単結晶薄膜の合成方法が必要となり、たとえば、表面弾性波素子では、薄膜の結晶性が平面方向でもそろっていることが必要となる。すなわち単結晶であればよく、またその結晶の方向を制御できるとさらによいわけである。本発明は、このような窒化アルミニウムの合成法を提供することを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、分子線エピタキシー法（以下MBE法という）により窒化アルミニウム薄膜を合成する方法において、窒化アルミニウムのc面の格子点に近い格子点距離を有し、かつ窒化アルミニウムとの熱膨張率差が大きい基板を用いることを特徴とする立方晶窒化アルミニウム薄膜をエピタキシャル成長させる方法により達成することができる。以下に本発明により特定される立方晶窒化アルミニウム薄膜およびその合成方法を要約して示す。

(1) 窒化アルミニウムとの熱膨張率差の大きな基板上にエピタキシャル成長した立方晶窒化アルミニウム薄膜。

(2) 室温で立方晶窒化アルミニウムのc面の格子点に近い格子点間距離を持ちかつ窒化アルミニウムとの熱膨張率差の大きな基板上にエピタキシャル成長した立方晶窒化アルミニウム薄膜。

(3) 基板が、六方晶窒化アルミニウムの格子点間距離ミスマッチが成膜温度で3%以下であり、室温では立方晶窒化アルミニウムとのミスマッチが3%以下となる基板である上記(1)又は(2)に記載の立方晶窒化アルミニウム薄膜。

(4) 該基板が単結晶酸化マグネシウム(111)基板である上記(1)～(3)のいずれかに記載の立方晶窒化アルミニウム薄膜。

(5) 窒化アルミニウムとの熱膨張率差の大きな基板を用いることを特徴とする立方晶窒化アルミニウム薄膜をエピタキシャル成長させる方法。

【0006】(6) 分子線エピタキシー法により窒化アルミニウム薄膜を合成する方法において、室温で立方晶窒化アルミニウムのc面の格子点に近い格子点間距離を有し、かつ窒化アルミニウムとの熱膨張率差が大きい基板を用いることを特徴とする立方晶窒化アルミニウム単結晶薄膜をエピタキシャル成長させる方法。

(7) 成膜を、基板と六方晶窒化アルミニウムの格子点間距離のミスマッチ割合が3%以下となる温度まで昇温して行い、続いて冷却を立方晶窒化アルミニウムの格子点距離のミスマッチ割合が3%以下となるように行うことを特徴とする上記(5)～(6)のいずれかに記載の方法。

(8) 該基板が単結晶酸化マグネシウム(111)基板であ\*

\* 上記(5)～(7)のいずれかに記載の方法。

(9) ラジカル状態の窒素を照射する上記(6)に記載の方法。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明者らは上記学会発表の知見を更に進めて、本発明に到達したものであり、成膜温度の設定を変え、基板と六方晶AlN(h-AlN)の格子点距離のミスマッチ割合が3%以下となる温度まで昇温して成膜することを一つの特徴としている。すなわち、温度を上げ、基板の格子点距離をh-AlNとのミスマッチ3%以下まで近づけ、整合界面を保ちながら、成膜を行い、冷却時に基板の収縮率と薄膜のその差により薄膜に圧縮応力がかかり、室温では立方晶AlN(c-AlN)の格子点距離とミスマッチ3%近くまで収縮するため、圧縮応力をうけた薄膜は成膜時のh-AlNからc-AlNと相変態する。この時の重要な点は、

(イ) 基板の格子点配列がh-AlNの成長面と幾何学的に一致すること、

(ロ) 熱膨張により成膜温度での格子点距離とミスマッチ3%以下となる

(ハ) 室温では目的の結晶c-AlNの面の格子点距離とミスマッチ3%以下となる（できればc-AlNと同じか、より小さい格子点距離となる）

ことである。図1は熱膨張による格子定数の変化を示すグラフで縦軸は格子点間距離(A)、横軸は温度(℃)

を示す。上記の要請に応じ得る理想的な基板は鎖線で示されるが、現実にはMgO(111)がそれに近いものである。

図2は各温度におけるMgO(111)基板と薄膜の格子点間距離のミスマッチ割合を示すグラフで縦軸は格子ミスマッチ(%)、横軸は温度(℃)である。これらのグラフから上記(イ)～(ハ)を充足するには、成膜温度は約800～1350℃の範囲で行い、冷却速度1～20℃/分で室温まで冷却するのが好ましいことが分る。

本発明においては、表1に示されるように、AlNのc面の格子点に近い格子点距離を持ちかつAlNと熱膨張率差の大きなMgO(111)基板を選択することにより、結晶格子の連続性の高い薄膜のエピタキシー成長を行い、成膜温度からの降温時に圧縮応力を薄膜にかけることで、六方晶から立方晶へと相転位させる。薄膜成長に分子線エピタキシー法を用いることで雰囲気からの不純物の混入が非常に少なく、格子の乱れのない単結晶の窒化アルミニウム薄膜を合成することができる。また、原料の窒素をラジカル状態で供給することにより、基板材料及び薄膜の劣化の小さいエピタキシー成長を行う。

#### 【0008】

【表1】

表 1

薄膜//基板材料	格子定数(nm)	ミスマッチ(%)	熱膨張係数( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
h-AlN(0001) //Si (111)	0.311//0.384	-19.0 %	4.0// 4.6
h-AlN(0001) //Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	0.311//0.476	-34.7 %	4.0// 8.3
h-AlN(0001) //MgO (111)	0.311//0.298	4.4 %	4.0//11.3
c-AlN(111) //MgO (111)	0.291//0.298	- 2.3 %	4.0//11.3

【0009】ここで、分子線エピタキシー装置として、例えば、図5に示されるような成膜装置系を用いる。この装置はアルバック社製MBS1000EXである。真空チャンバ1内はクライオポンプ2とイオンポンプ7により $2.0 \times 10^{-9}$  Torrの圧力に保持されている。試料はロードロック式の試料準備室から基板搬送フォークにより基板ホルダに挿入する。基板5は抵抗加熱式のヒータ6により昇温される。MgO(111)上に立方晶AlNの合成を行う場合はその熱膨張率差と格子点間距離ミスマッチの値から計算して1400℃までの昇温が必要である。Al金属原料3は水冷式のハース内に置き、電子ビームにより加熱蒸発させる。このとき原子吸光式の蒸着速度モニターにより0.1~5 Å/secの範囲で蒸着速度制御して成膜を行った。N<sub>2</sub>イオン源7はECR

(Electron Cyclotron Resonance) プラズマ励起方式である。原料ガスの窒素(6N)は、マスフローコントローラにより一定流量ECRプラズマ源に供給される。プラズマ内励起種を同定するために、ビューイングポートからプラズマ源内部の発光分光を行い、窒素ラジカル の存在を確認した。このときの真空槽内の圧力は $2.0 \times 10^{-4}$  Torrであった。この圧力は窒素の流量を一定にすることにより保持される。目的厚みまで成膜した後、10℃/分で降温し、室温まで戻ったところで、真空槽から取り出した。図5中、4はシユラウド、8はマイクロ波電源、9はMFC、10はN<sub>2</sub>ボンベである。

【0010】Si(111)結晶面と六方晶AlN(0001)面薄膜単結晶の格子整合の状態を模式化した様子を図3に示す。Si基板の場合では前述の様に、4対5での整合の様子がわかる。整合した格子点の間には刃状転位が多く存在する。しかしMgO(111)面(格子点間距離: 0.298 nm)の上の六方晶AlN(0001)面(格子点間距離: 0.311 nm)では図4に示したように、格子点間距離の差が非常に小さいため、刃状転位は非常に少なくなり、整合界面が形成される。このため薄膜と基板は強固に接合される。さらに基板との熱膨張率差が大きいために、薄膜は成膜時の温度から常温に戻される間に基板から圧縮を受け、よって基板との界面付近では格子定数が小さい立方晶へと相変態する。この作用により立方晶を含む窒化アルミニウム薄膜となる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明\*

とする。

(実施例) 図5に示される成膜装置を用いて、分子線エピタキシーによる立方晶AlN薄膜の成長を行った。成膜前の真空槽内をクライオポンプで到達真空度 $10^{-9}$  Torrまで真空引き後、アルミニウム蒸着速度0.5 Å/sec, ECRイオン源へのマイクロ波電力250 W、窒素流量2.0 sccm、成膜時の真空度 $10^{-4}$  Torr、基板温度1200℃において2000 Åの膜厚まで成膜を行った。基板にはMgO(111)面、MgO(100)面を用いて比較した。このように成膜を行った薄膜をX線回析法で評価したところでは、MgO(111)面上において面間隔0.291 nmにピークが観察され、NaCl型の立方晶AlNが基板からエピタキシャル成長していることがわかった。高速電子線回析法を用いて評価を行ったところでも、立方晶AlNがMgO(111)基板表面にエピタキシャル成長していることがわかった。また透過型電子顕微鏡を用いて断面の観察を行い、薄膜結晶と基板との界面の観察を行った。薄膜と基板は非常にミスマッチの少ない成長が観察できた。また、薄膜の基板との界面近傍では電子線透過回析像により立方晶のAlN相の存在が確認できた。MgO(100)面上では多結晶となり単結晶薄膜は得られなかった。

【0012】

【発明の効果】基板面の格子定数を薄膜結晶の格子定数に非常に近いものを用いることにより、薄膜と基板との不整合を低減できるため結晶性の高いAlN薄膜を成長させることができる。また、成膜にラジカルアシストMBE法を用いることで不純物の混入の少ない薄膜が合成でき、不純物による欠陥も低減できる。さらに、立方晶AlN単結晶薄膜が合成できる。結晶性の高い膜を合成することができ、高圧合成でしか得られなかったNaCl型の立方晶のAlNを簡単に得ることができるようになったので電子デバイス用途への応用が広がった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、h-AlN(0001)、c-AlN(111)、MgO(111)等の熱膨張による格子定数の変化を示すグラフ。

【図2】図2は、各温度におけるMgO(111)基板とh-AlN及びc-AlN薄膜の格子定数のミスマッチ割合を示すグラフ。

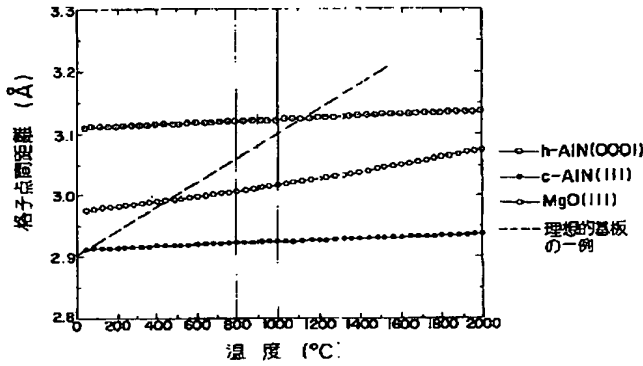
【図3】図3はSi(111)結晶面と六方晶AlN(0001)

面薄膜単結晶の格子整合の状態を示す模式図。

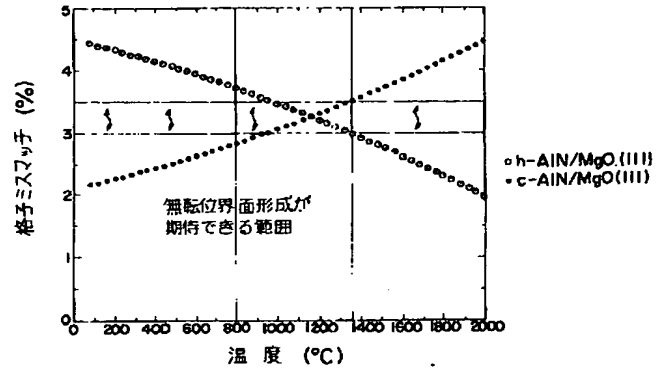
【図4】図4は、MgO(111)結晶面と六方晶AlN(001)面薄膜単結晶の格子整合の状態を示す模式図。 \*

\* 【図5】図5は、本発明の方法に用いる分子線エピタキシー装置の一例を示す概念図。

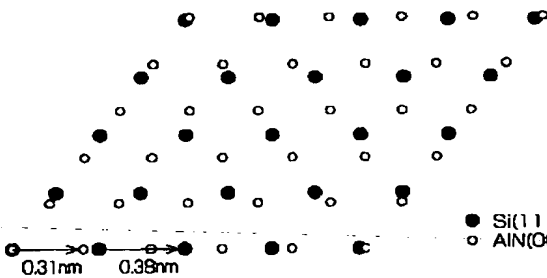
【図1】



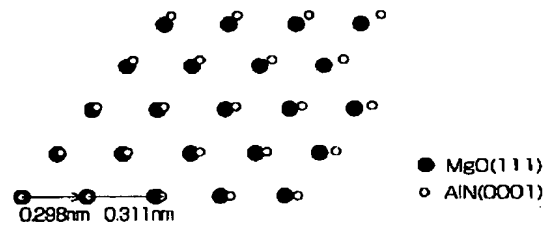
【図2】



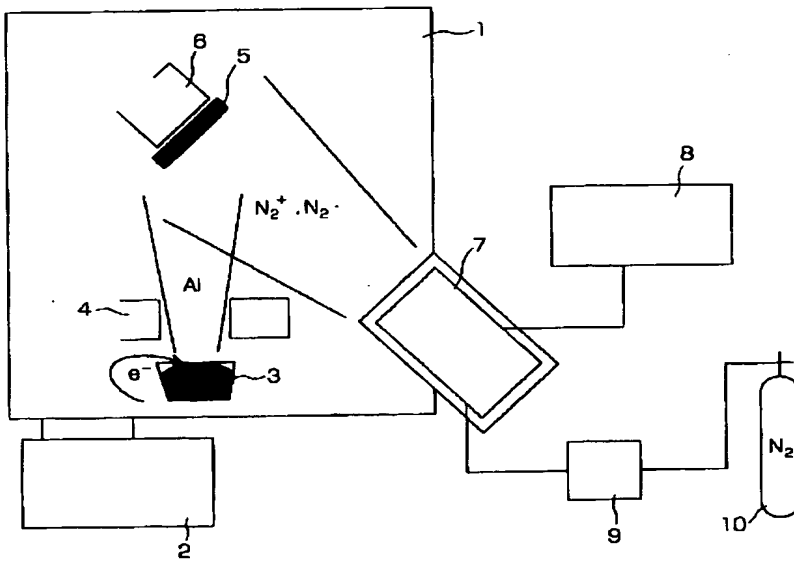
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 大久保 総一郎  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 岡本 暁  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内